

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-274250
 (43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.CI. H01L 21/768
 H01L 21/31
 H01L 21/316

(21)Application number : 2001-033679 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 09.02.2001 (72)Inventor : KERN STEPHEN A
 DOLDUN DIMOSI J
 PHIZHIMONS JOHN A
 STEPHEN MCCONELL GATES
 LYN M GIGUNAKKU
 PAUL CHARLES JAMISON
 KANUKU LEE
 PURUSHOTHAMAN SAMPATH
 DARYL D RESUTAINO
 EVA SIMONY
 HORATIO SEYMOUR WILDMAN

(30)Priority

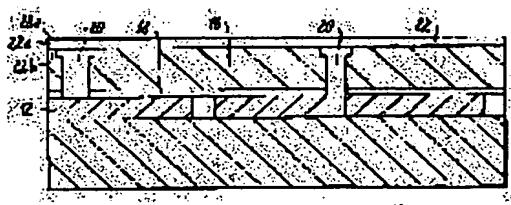
Priority number : 2000 502729 Priority date : 11.02.2000 Priority country : US

(54) DIFFUSED BARRIER LAYER AND SEMICONDUCTOR DEVICE INCLUDING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor device which includes a diffused barrier layer.

SOLUTION: A semiconductor device includes a semiconductor substrate including a conductive metallic element and a diffused barrier layer in contact with the conductive metallic element is bonded to at least a part of the substrate, has upper/lower faces and a center part, formed of silicon, carbon, nitrogen and hydrogen and in which silicon is distributed nonuniformly over the whole diffused barrier layer. Thus, concentration of nitrogen near the lower and upper faces of the diffused barrier layer is higher than at the center part of the diffused barrier layer. Then, a method for manufacturing the semiconductor device is also provided.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-274250

(P2001-274250A)

(43)公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 L 21/768
21/31
21/316

識別記号

F I
H 01 L 21/31
21/316
21/90

テーマコード⁸ (参考)
C
X
J
A

審査請求 有 請求項の数34 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願2001-33679(P2001-33679)
(22)出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)
(31)優先権主張番号 09/502729
(32)優先日 平成12年2月11日 (2000.2.11)
(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390009531
インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)
(74)代理人 100086243
弁理士 坂口 博 (外2名)

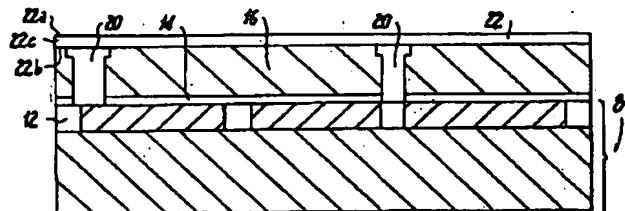
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 拡散障壁層およびこれを含む半導体デバイス

(57)【要約】

【課題】 拡散障壁層を含む半導体デバイスを提供すること。

【解決手段】 半導体デバイスは、少なくとも、導電性金属要素を含む半導体基板と、この導電性金属要素に接触して基板の少なくとも一部に付着された拡散障壁層であって、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成され、この窒素が拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層とを含む。このため、拡散障壁層の中央部分に比べて拡散障壁層の下面および上面付近での窒素の濃度がより高い。この半導体デバイスを作製する方法も提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体デバイス用の拡散障壁層であって、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層。

【請求項2】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項1に記載の拡散障壁層。

【請求項3】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項1に記載の拡散障壁層。

【請求項4】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項1に記載の拡散障壁層。

【請求項5】酸素をさらに含む請求項1に記載の拡散障壁層。

【請求項6】前記層内の炭素およびケイ素の部分が炭化ケイ素の形である請求項1に記載の拡散障壁層。

【請求項7】導電性要素を含む基板と、

導電性金属要素に接触して前記基板の少なくとも一部に付着された拡散障壁層であって、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層とを含む半導体デバイス。

【請求項8】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項9】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項10】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項11】前記拡散障壁層の上面にのみ前記窒素が分布している請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項12】前記導電性要素が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択された金属から作製される請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項13】前記導電性要素がCuから作製される請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項14】前記拡散障壁層の厚さが約7nm～約120nmである請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項15】前記拡散障壁層の厚さが約24nm～約68nmである請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項16】前記層内の前記炭素および前記ケイ素の部分が炭化ケイ素の形である請求項7に記載の半導体デバイス。

【請求項17】a) 導電性要素を含む基板を提供するステップと、

b) 前記導電性金属要素に接触させて前記基板の少なくとも一部上に拡散障壁層を形成するステップであって、前記拡散障壁層が、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が前記拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布しているステップとを含む、半導体デバイスを作製するための方法。

【請求項18】拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、請求項17に記載の方法。

【請求項20】拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、請求項17に記載の方法。

【請求項21】拡散障壁層を形成する前記ステップにより、酸素をさらに含む拡散障壁層になる請求項17に記載の方法。

【請求項22】ステップ(a)で提供された前記基板が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択された金属から作製された導電性要素を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項23】前記導電性要素がCuから形成される請求項17に記載の方法。

【請求項24】拡散障壁層を形成する前記ステップが、厚さ約7nm～約120nmの拡散障壁層を生成する請求項17に記載の方法。

【請求項25】拡散障壁層を形成する前記ステップが、厚さ約24nm～約68nmの拡散障壁層を生成する請求項17に記載の方法。

【請求項26】拡散障壁層を形成する前記ステップが、原子層付着を含む請求項17に記載の方法。

【請求項27】前記層内の前記炭素および前記ケイ素の部分が炭化ケイ素の形である請求項17に記載の方法。

【請求項28】導電性材料上に拡散障壁層を形成することであって、前記拡散障壁層が、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、および水素を含み、前記窒素が前記拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布しており、それによって、前記導電性材料と前記拡散障壁層との接着性が、同じ導電性材料と、窒素の分布が均一な拡散障壁層との接着性に比べて改善されることを含む方法。

【請求項29】前記中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い、請求項28に記載の方法。

【請求項30】前記中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い、請求項28に記載の方法。

【請求項31】前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い、請求項28に記載の方法。

【請求項32】前記拡散障壁層が酸素をさらに含む請求項28に記載の方法。

【請求項33】前記導電性材料が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択される請求項28に記載の方法。

【請求項34】前記導電性金属材料がCuである請求項28に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本明細書では、拡散障壁層およびこれを含む半導体デバイスについて述べる。より詳細には、本明細書では、ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成された新規な拡散障壁層であって、この窒素の濃度が拡散障壁層の下面および上面付近でより高い状態、すなわち窒素が全体にわたって不均一に分布している状態で形成された拡散障壁層と、そのような層を含む半導体デバイスについて述べる。また、この拡散障壁層を含む半導体デバイスの製造方法についても述べる。

【0002】

【従来の技術】一般に半導体デバイスは、集積回路を形成する複数の回路を含む。集積回路は、コンピュータおよび電子装置に役立てることができ、単一のシリコン結晶半導体デバイス、すなわちチップ上に製作することができる無数のトランジスタおよびその他の回路要素を含むことができる。このデバイスを機能させるには、通常、複雑な信号経路網を巡らして、このデバイスの表面上に分散している回路要素を接続する。集積回路の複雑さが増し、その数が増加するにつれ、これらの信号をデバイス全体にわたって効率的に経路指定することがより困難になる可能性がある。そのため、複雑な半導体チップ上の多数のトランジスタ間で高速信号経路指定パターンを提供するのに効果があるという点で、多重レベルまたは多層相互接続スキーム、例えばデュアルダマシン配線構造などを形成することがより望まれるようになった。

【0003】多層スキームを有する集積回路配線を製作する場合、通常は、光処理技法、例えばフォトリソグラフィを行った後にプラズマ・プロセスでエッチングを行うことにより、酸化ケイ素などの絶縁材料または誘電体材料に数千個の開口をバーニングして導電性ライン開口またはバイア開口あるいはその両方を作り出す。これらのバイア開口には一般に導電性金属材料、例えばアルミニウムや銅などが充填されて、集積回路の能動素子また

は受動素子あるいはその両方を相互接続する。次いでこの半導体デバイスを研磨してその表面を平らにする。

【0004】次いで通常は、誘電体材料および導電性金属材料を使用する平坦化された表面上に、例えば窒化ケイ素から形成された拡散障壁層であって、この層全体にわたって窒素が均一に分布している状態で形成された拡散障壁層を堆積させる。次に、この拡散障壁層上に誘電体材料を堆積し、この誘電体層および障壁層内に前述のようにバイア開口および導電性ライン開口を作り、この開口内に別の導電性金属材料を堆積し、その上に別の拡散障壁層を堆積する。次いでこのプロセスを繰り返して、多層相互接続配線系統を製作する。拡散障壁層は、相互接続構造の連続層を一まとめに保つための接着材としての役割をする。しかし、ケイ素および窒素から、すなわち窒化ケイ素から形成された拡散障壁層を使用するとき、この窒素が層の全体にわたって均一に分布する場合、いくつかの問題が存在する。まず第1に、この拡散障壁層は最適な接着性をもたらさないので、半導体デバイスの製作中または使用中に層剥離の危険性が生じる。

20 第2に、このタイプの拡散障壁層によれば、半導体デバイスの誘電率は比較的高くなり、典型的には6~7の間の誘電率になり、それによって導電性金属材料間のキャパシタンスがより高くなる。その結果電気信号は、クロストークが増大した状態で、相互接続配線パターン内をより遅い速度で伝わるようになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】相互接続層間に堅固な接着性をもたらすことができる拡散障壁層を含むと共に、この半導体デバイスの誘電率を比較的低く維持し、30 それによってより速く電気信号を伝えることを可能にする半導体デバイスを提供することが望ましいと考えられる。

【0006】

【課題を解決するための手段】新規な拡散障壁層が発見された。半導体デバイスに使用される新規な拡散障壁層は、上面、下面、および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、この窒素は拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布されており、すなわち窒素の濃度は拡散障壁層の中央部分に比べてこの障壁層の下面および上面付近でより高くなっている。このため新規な層は3層であって、中間層が主としてケイ素、炭素、および水素からなり、上層および下層が窒素、ケイ素、炭素、水素、および任意選択で酸素からなるものとして記述することができる。

40 【0007】拡散障壁層を含む半導体デバイスは、第1の組の導電性金属要素を含む基板と、この基板の少なくとも一部に、導電性金属要素に接触した状態で付着された第1の拡散障壁層とを含み、この拡散障壁層は、上面、下面、および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成されて、窒素が全体にわたって

不均一に分布されているものである。このため、例えば窒素は、拡散障壁層の中央部分に比べて拡散障壁層の下面および上面付近でその濃度が高い。また半導体デバイスは、第1の拡散障壁層に付着された誘電体層を含んでもよく、ライン開口およびバイア開口がこの誘電体層および第1の拡散障壁層の両方を通して形成されて、導電性金属要素の少なくとも1つの表面が露出され、その結果、このライン開口およびバイア開口内に堆積しつつ充填される導電性金属材料が、第2の組の電気コンタクト導電性金属要素をもたらす。任意選択で第2の拡散障壁層は、第2の組の導電性金属要素の最上面の少なくとも一部に接触した状態で付着され、この拡散障壁層は上面、下面、および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成されて、この窒素が全体にわたって不均一に分布しているものである。

【0008】半導体デバイスを作製する方法も発見され、この方法は、

a) 第1の組の導電性金属要素を含む半導体基板上に第1の拡散障壁層を形成するステップであって、この拡散障壁層が、上面、下面、および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、窒素が全体にわたって不均一に分布するように堆積されるステップと、

b) 第1の拡散障壁層の少なくとも一部上に誘電体層を形成するステップと、

c) 誘電体層および拡散障壁層内にライン開口およびバイア開口を形成して、第1の組の導電性金属要素の少なくとも1つの最上面を露出させるステップと、

d) ライン開口およびバイア開口内に導電性金属材料を堆積して充填し、第2の組の導電性金属要素を形成するステップと、

e) 第2の組の導電性金属要素の最上面に第2の拡散障壁層を形成するステップであって、この拡散障壁層が、上面、下面、および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、この窒素が全体にわたって不均一に分布されているステップとを含む。

【0009】ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成された拡散障壁層であって窒素がこの拡散障壁層全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層を含む、本明細書に記述する半導体デバイスは、誘電率が低いことが有利であり、それによって、このデバイスで発生した電気信号はクロストークが低減された状態でより速い速度で伝達され、その一方で拡散障壁層は、この半導体デバイスが長期間より堅固にまとまって保持されるように接着材としての役割をする。

【0010】

【発明の実施の形態】この開示による半導体デバイスは、例えば第1の誘電体層および第1の組の導電性金属要素を含む半導体基板と、この導電性金属要素の少なくとも一部に接触した状態で基板の少なくとも一部上に付着された第1の拡散障壁層とを含む。半導体デバイス

は、拡散障壁層上に付着された第2の誘電体層と、第2の誘電体層の内部および第1の拡散障壁層の内部の両方に形成されてその内部の導電性金属要素の少なくとも1つの表面を露出させるライン開口およびバイア開口と、この開口内に堆積され充填されて第2の組の導電性金属要素を形成する導電性金属材料と、その最上面に付着された第2の拡散障壁層とを含んでもよい。

【0011】図1ないし図6に示す実施形態に見られるように、本明細書で述べる半導体デバイスは、従来のタイプの半導体基板8であって、例えば回路やその他の相互接続レベルを含むことができる半導体基板8を提供することにより、形成することができる。一般に、半導体基板8は、ライン開口内に導電性金属材料が堆積され充填されることにより第1の組の導電性金属要素12を提供する、誘電体層10を有することになる。誘電体層10および導電性金属要素12に適する材料には、当業者に知られている任意の従来の誘電体および導電性金属材料を含めることができる。好ましい材料として、誘電体層10に関しては、フッ素化SiO₂、SiO₂、ポリイミドやポリアリーレンエーテル、ベンゾシクロブテンなどの有機熱硬化性または熱可塑性誘電体、水素シルセスキオキサンやメチルシルセスキオキサン、テトラエチルオルトリシケートをベースにしたスピン・オン膜(spin on film)などの、多孔性のまたは多孔性ではないスピン・オン・グラス(spin on glass)、Si、O、C、およびHのアモルファス合金、Si、O、F、およびHのアモルファス合金などが含まれ、本発明での使用には有機誘電体が好ましく、導電性金属要素12に関しては、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cuなどこれらの組合せが含まれ、本発明での使用にはCuが好ましいが、これらに限定するものではない。基板8上に誘電体層10および導電性金属要素12を形成するための技法(例えば化学的気相付着、物理蒸着、スピン・コーティングおよびスピン・キュア、電気めっき)は、当業者の技術の範囲内である。次いで、ここに形成された誘電体層10および導電性金属要素12を、平坦化プロセス、例えば当業者に知られている標準的なCMP研磨プロセスなどにかけることができ、それによって、図1に概略的に示すようにほぼ平坦な表面を提供することができ有利である。

【0012】誘電体層10および導電性金属要素12を形成した後、ケイ素、炭素、窒素、および水素から形成された第1の拡散障壁層14であって、窒素が全体にわたって不均一に分布されており上面14a、下面14b、および中央部分14cを有する第1の拡散障壁層14を、導電性金属要素12の少なくとも一部に接触させた状態で基板の少なくとも一部に付着させる。このため窒素は、中央部分14cに比べて上面14aおよび下面14b付近のほうが比較的その濃度が高い。一般に拡散障壁層14は、半導体基板8を任意の従来のプラズマ増

速化学的気相付着 (PECVD) 反応器またはチャンバを使用した PECVD にかけることによって形成される。あるいは拡散障壁層 14 は、原子層付着によって形成することができる。PECVD を使用する場合、反応器またはチャンバの内壁は、例えば窒化ケイ素の被膜で被覆されている。反応器の壁を窒化ケイ素で被覆することによって、基板の最上面、例えば誘電体層 10 と導電性金属要素 12 に対する障壁層 14 の接着性をより大きくすることができる。

【0013】次に、PECVD 反応器内に半導体基板 8 を配置する。一般に、露出した導電性金属要素 12、例えば Cu の最上面は、例えば Cu の酸化物 (Cu の空気酸化に起因する) などの汚染物質を含有することになり、これが原因となって、導電性金属要素 12 に対する拡散障壁層 14 の接着性が低下する可能性がある。このため、汚染物質のほぼ全てを除去することが好ましい。それに応じて基板 8 をプラズマ清浄にかけるが、この清浄化は、例えば純粋な NH₃ のガス流や、例えば NH₃ などの窒素含有ガスを任意選択のその他のガスと共に含有するガス混合物のガス流を、反応器に注入してプラズマを形成することによって行われ、このプラズマが汚染物質を有利に除去する。あるいは、H₂ を含有するガス混合物をプラズマ清浄化に使用することができる。

【0014】窒素含有ガス混合物を使用することが特に有利であるが、その理由は、プラズマ清浄化中に窒素を含有する薄膜が誘電体層 10 および導電性金属要素 12、例えば Cu の最上面に形成されて、これが得られる拡散障壁層の下面 14b になるが、この薄膜が Cu と反応することによって、導電性金属要素 12 に対するこの薄膜の接着性がより大きくなることが見出されたからである。また、この窒素を含有する薄膜によって、Cu 要素の最上面が空気酸化しにくくなることも見出された。

一般に、この薄膜を付着させると、窒素含有被膜は、(1) 窒素含有量が約 1 ~ 20 N 原子%、好ましくは約 5 原子% であり、(2) 窒素 : 炭素の比が約 0.2 未満であり、この比は約 0.1 ~ 約 0.5 の範囲に及ぶものである。少量の酸素、例えば約 5 原子% 未満であり好ましくは約 2 原子% 未満の酸素を、例えば空気に曝したり別の酸素供給源によって任意選択でこの薄膜中に含めることができることが理解される。窒素含有被膜の厚さは、通常約 1 nm から約 10 nm に及び、好ましくは約 2 nm ~ 約 4 nm である。本発明では薄膜が必要であるが、その理由は、薄膜の厚さが厚くなるにつれてより多くの量の窒素がこの薄膜中に存在するようになり、その結果、半導体デバイスの誘電率がより高くなるからである。このステップ中に使用される温度および電力は、約 100 ワット ~ 約 1,000 ワットの電力で、約 200 °C から約 500 °C に及ぶ可能性がある。汚染物質を除去し薄膜を形成する時間は、一般に約 120 秒を超えない。

【0015】汚染物質を除去して前述の窒素含有被膜を形成した後、例えばケイ素、炭素、および水素を含有するオルガノシランと不活性ガスとのガス混合物を PECVD 反応器に注入して、窒素含有薄膜の最上面にケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜を形成するが、この被膜が、得られる拡散障壁層の中央部分 14c になる。有用なオルガノシラン・ガス混合物には、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシランなどが含まれる。あるいは、シランと炭化水素ガス、例えばメタン、エチレン、アセチレンなどのガスとの混合物も使用することができる。本発明での使用に適する不活性ガスにはアルゴン、ヘリウムなどが含まれ、ヘリウムが好ましい。

【0016】ケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜の厚さは、通常約 5 nm から約 100 nm に及び、好ましくは約 20 nm ~ 60 nm である。一般に、使用する温度は約 200 °C ~ 約 500 °C の範囲にできることが、電力は約 100 ワット ~ 約 1,000 ワットであって、約 500 ワットが好ましい。この被膜を形成する時間は、約 10 ~ 約 30 秒の範囲にことができる。

【0017】次に、ケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜をプラズマ処理にかけて、この被膜をより緻密にしてガスが浸透しにくいようにし、それによって、続けて行われる以下に述べるプラズマ・ステップで使用する窒素をケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜の上面に残すようとする。ケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜の誘電率を低く保つため、窒素が上面に残るように、かつケイ素 / 炭素 / 水素含有被膜に浸透しないようにすることが有利である。また、この上面が窒素を含有することにより、以下に述べる拡散障壁層 14 上への誘電体層 16 の接着性が強力になる。使用的なプラズマは、任意の適切なガス、例えばヘリウムでよく、典型的な場合には、約 100 ワット ~ 約 500 ワットの電力で、約 10 ~ 約 60 秒の時間をかけて反応器に注入される。

【0018】このプラズマ処理に続き、第 2 の窒素含有ガス・プラズマを反応器に注入して、第 2 の窒素含有被膜、すなわち得られる拡散障壁層の上面 14a を形成し、それによって第 1 の拡散障壁層 14 の形成が終了する。適切な窒素含有ガスには、例えば NH₃ や、NH₃ と N₂ の混合物などが含まれる。一般にこの被膜を付着させる場合、窒素含有被膜は(1) 窒素含有量が約 1 ~ 20 N 原子% であり、好ましくは約 5 N 原子% であり、

(2) 窒素 : 炭素の比が約 0.1 ~ 約 0.5 の範囲であり、好ましくは約 0.2 未満である。窒素含有被膜は、例えば空気に曝したり別の酸素供給源などにより、任意選択で少量の酸素を含めることができることが可能であることが理解され、通常は約 5 原子% 未満であり、好ましくは約 2 原子% 未満である。窒素含有被膜は、通常厚さが約 1 nm から約 10 nm に及び、好ましくは約 2 nm ~ 約 5 nm である。第 2 の窒素含有被膜を形成するためのパラメー

タ（例えば温度、時間、電力など）は、温度に関しては約200℃～約500℃の範囲、時間に関しては約5～約100秒の範囲、電力に関しては約50ワット～約500ワットの範囲にすることができる。完成した拡散障壁層14は、任意選択で例えば空気に曝したり別の酸素供給源などにより、酸素を約1～約5原子%含有することができる。

【0019】また、本明細書では、本発明の拡散障壁層を堆積させるための代替方法を使用することができるということも企図されている。例えば拡散障壁層は、パルスCVDまたは原子層付着法を使用して堆積させることができるが、これらの方法によれば、拡散障壁層を形成する際に堆積された各被膜の非常に薄い層は、その組成が高度に制御された状態で生成され、その結果、拡散障壁層に所望の窒素分布が実現される。

【0020】第1の拡散障壁層14を形成したら、この拡散障壁層14の表面上に誘電体層16を付着させることができる（図3参照）。しかし、誘電体層16を形成する前に、任意選択で拡散障壁層14の表面を定着剤で処理することが特に有利である。本発明での使用に適する定着剤は、当業者に知られている任意の従来の定着剤でよい。好ましい定着剤には、例えばγ-アミノプロピルシランなどのオルガノシランが含まれる。障壁層14の表面を定着剤で処理するための技法は当業者の技術の範囲内であり、例えばスピノン・コータを使用することによって実施される。誘電体層16を形成するために本発明で使用する誘電体材料は、当業者に知られている任意の適切な誘電体でよい。本発明で使用するのに好ましい材料には、フッ素化SiO₂、SiO₂、例えばポリイミドやポリアリーレンエーテル、ベンゾシクロブテンなどの有機熱硬化性または熱可塑性誘電体、水素シルセスキオキサンやメチルシルセスキオキサン、テトラエチルオルトシリケートをベースにしたスピノン・オン膜（spin on film）などの、多孔性のまたは多孔性ではないスピノン・オン・グラス（spin on glass）、Si、O、C、およびHのアモルファス合金、Si、O、F、およびHのアモルファス合金などが含まれ、本発明で使用するには有機誘電体が好ましいが、これらに限定するものではない。

【0021】誘電体層16は、通常、障壁層14の表面にほぼ平坦な層として付着することができる。ほぼ平坦にされた層は、例えばスピノン・オン膜の場合にはその形成プロセスにより直接的に実現することができ、あるいは誘電体層16を形成した後では、例えば化学機械的研磨（CMP）などの既知の従来の手順を利用することによって実現することができる。誘電体層の厚さは、通常約200nmから約1,000nmに及び、好ましくは約300nm～約700nmである。誘電体層16を形成するための技法は当業者の技術の範囲内である。

【0022】拡散障壁層14の表面に誘電体層16を形

成したら、誘電体層16およびバリア層14内にライン開口17およびバイア開口18を作り、導電性金属要素12の少なくとも1つの最上面を露出させる（図4参照）。本発明で使用する、モノダマシンまたはデュアルダマシン（バイアと次のレベルの導体）による配線構造の、ライン開口およびバイア開口を作ることが特に有利である。デュアルダマシン構造などのライン開口およびバイア開口は、当業者に知られている技法によって、誘電体層16および障壁層14に形成することができる。

10 【0023】例えばレジスト層（図示せず）を誘電体層16の最上面に付着させることができる。このレジスト層を、知られているフォトリソグラフィ技法を使用してパターニングし、現像する。次いでエッチングを行って開口17および18を形成するが、このエッチングは、例えば反応性イオン・エッチング（RIE）などの適切な異方性エッチング技法を使用することによって実施する。開口17および18を作り出すためのパラメータ（例えばエッチング剤のタイプ、エッチング剤の濃度、時間、温度など）は、当業者の技術の範囲内である。開口17および20 18のそれぞれの所望の寸法は、通常、所与の導体に関する通電要件に相応して変わることになる。

【0024】開口17および18を形成した後、開口17および18のそれぞれの内部に導電性金属材料を堆積して充填し、図5に示すように第2の組の導電性金属要素20を形成する。第2の組の導電性金属要素20は、任意の既知の手順または従来の手順で形成することができ、例えば、電気めっき、選択性または非選択性の化学気相付着（CVD）、スパッタリング、その他の物理的蒸着によって形成することができる。本発明では、任意の従来の導電性金属材料を使用することができる。導電性金属要素20を形成するのに適する金属材料には、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Cu、Pdなどこれらの組合せが含まれ、本発明で使用するにはCuが好ましいが、これらに限定するものではない。

【0025】次いで誘電体層16および導電性金属要素20の最上面に、上面22a、下面22b、および中央部分22cを有する第2の拡散障壁層22を形成する（図6参照）。拡散障壁層22を形成するための技法およびパラメータ（例えば時間、温度、電力など）については第1の拡散障壁層14の際に既に述べており、それを拡散障壁層22の形成の際に使用することができる。拡散障壁層14を形成する際に付着される上述の被膜のそれぞれに関する厚さは、一般に、拡散障壁層22を形成する際に使用されるものと同じになる。

【0026】望むなら、追加の層（図示せず）を拡散障壁層22に付着させることができる。例えば、初めに拡散障壁層22に誘電体層を付着させ、この誘電体層および障壁層22内にライン開口およびバイア開口を作り、それによって導電性金属20の最上面の少なくとも一部

を露出させることができる。導電性金属材料、例えばCuを各開口内に堆積して充填することにより、第3の組の導電性金属要素を形成することができる。次に、上記論じたように、その上に第3の拡散障壁層を形成することができる。

【0026】比較例と比べる以下の実施例は、本発明の例示的なものである。

【0027】

【実施例】実施例1

以下の実施例は、本発明の範囲内にある拡散障壁層の、導電性金属材料に対する接着性を、例示するものである。この実施例で使用される方法は、上記示した一般的な記述によって、3種のパターニングされた金属層を有する集積回路試験部位に本発明の完全な拡散障壁層を形成する際に、この3層の被膜のそれぞれを堆積させるためにも使用した。

【0028】この実施例で使用する半導体基板は、直径200mmのシリコン・ウェーハ基板上に堆積されたパターニングされていない銅膜と、この銅膜とシリコン基板との間に堆積された適切な接着層の組み合わせとからなるものであった。適切な接着層の例は、シリコン・ウェーハ上の窒化ケイ素または酸化ケイ素と、Ti、Ta、Crなどの接着性金属である。このため基板は、Cu/接着性金属/窒化ケイ素/シリコン・ウェーハと記される。次いで銅膜をCMPにより研磨して、ほぼ平坦化した銅表面を生成した。次に、Applied Materials製のプラズマ増速化学気相付着(PECVD)反応器モデルDxZを使用して、拡散障壁層を堆積させた。この拡散障壁層を形成する前に、PECVD反応器の内壁を、ケイ素、窒素、および水素からなる被膜で被覆した(窒化ケイ素被覆)。

【0029】パターニングされていない銅膜を含む試験基板を、350℃の温度の反応器内のヒータ・ブロック上に位置決めした。銅の酸化物およびその他の汚染物質を以下のように銅表面から除去し、すなわち純粋なNH₃のガス流を圧力4.5 torrで反応器内に流入させ、45秒間、325ワットの高周波(RF)電力を使用してプラズマを形成した。基板温度は約350℃に達し、この間に、厚さ約2～約4nmの第1の窒素含有被膜が基板上に堆積した。次に、トリメチルシランガスおよびヘリウムからなるガス混合物を圧力8.7 torrで反応器内に流入させ、30秒間プラズマを形成し、ケイ素、炭素、および水素の被膜を55nmの厚さに堆積した。次いでヘリウムプラズマ・ステップを使用し、反応器内にHeを圧力8.7 torrで流し、40秒間250ワットの高周波電力を加えることによって、ケイ素/炭素/水素被膜をより緻密にし、かつガスが浸透しにくくなるようにした。次いでその他の条件を一定にしたままNH₃をこのプラズマに10秒間加えた。NH₃およびHeの混合物を使用する別のプラズマ・ステップで

は、ケイ素/炭素/水素被膜の最上部から3nmまでの領域に窒素を添加することによって薄い第2の窒素含有被膜を形成し、それによって拡散障壁層を形成した。第1および第2の窒素含有被膜の厚さは透過型電子顕微鏡法(TEM)により測定し、各被膜の組成はオージェ電子分光法(AES)の深さプロファイル(profile)によって測定した。

【0030】この実施例の拡散障壁層は、両方の原子濃度(水素原子を除く)を得るために、かつ化学結合に関する情報を得るために、X線光電子分光法(XPS)によってさらに特徴付けられる。上述のように堆積され処理された障壁層をXPSにより分析した。この層の上面のSi、C、O、およびNの原子濃度はそれぞれ30%

10 %、5.6%、10%、および3.3%であり、Si原子の約80%は炭化ケイ素および窒化ケイ素に特有の化学結合を示していた。残りのSiは酸化ケイ素に特有の結合を示していた。C原子の約45%は炭化ケイ素に特有の化学結合を示し、5.5%は有機化合物(例えばメチルカーボンを含む)と同様の結合を示していた。これらの結果によれば、拡散障壁層は、様々な結合状態にある炭化ケイ素、窒素、および酸素を含有し、炭素はその大部分が炭化ケイ素の状態にあり本質的に有機的であり、障壁層は非常に少ない量の窒化ケイ素を含有することを示していた。

【0031】次いで試験基板について、この試験基板を45分間、400℃に至る熱応力サイクルに6回かける前とその後の両方に関し、剥離試験を行った。剥離試験は、試験ビヒクル(vehicle)をポリイミドで被覆し(厚さ20ミクロン)、基板を長方形の細片に切断し(約100×0.5cm)、各細片を較正済みの剥離力にかけることによって行った。熱応力をかける前の剥離強さが70g/mmであり、熱応力をかけた後が69g/mmであることが測定され、この剥離強さは全面が銅で覆われたウェーハ表面上で完全に均一であった(面積の100%で接着性が強力であることが示された)。

【0032】比較例1

以下の比較例は、導電性金属材料に対する本発明の範囲外の拡散障壁層の接着性が不十分であることを例示するものである。

【0033】この比較例では、直径200mmのシリコン・ウェーハ基板上に堆積されたパターニングされていない銅膜と、この銅膜とシリコン基板との間に堆積された適切な接着層の組み合わせとからなる実施例1の半導体基板であって、この銅膜がCMPにより研磨されてほぼ平坦にされた銅表面を生成している半導体基板を使用した。適切な接着層の例は、シリコン・ウェーハ上の窒化ケイ素または酸化ケイ素と、Ti、Ta、Crなどの接着性金属である。このため基板は、Cu/接着性金属/窒化ケイ素/シリコン・ウェーハと記される。実施例50 1で使用したPECVD反応器をこの比較例でも使用し

た。まず、拡散障壁層を形成する前に、PECVD反応器の内壁をケイ素、酸素、および水素からなる被膜で被覆した（酸化ケイ素被覆）。

【0034】バーニングされていない銅膜を含む試験基板を、350℃の温度の反応器内のヒータ・ブロック上に位置決めした。次に、銅の酸化物およびその他の汚染物質を以下のように銅表面から除去し、すなわち純粋なNH₃のガス流を圧力4.5 torrで反応器内に流入させ、15秒間、325ワットの高周波電力を使用してプラズマを形成した。基板温度は約350℃に達し、この15秒間で、相当な酸素含有量を有する薄い界面層が銅膜上に堆積され、それによって、銅表面に対する接着性が不十分になった。次に、トリメチルシランガスおよびヘリウムからなるガス混合物を圧力8.7 torrで反応器内に流入させ、30秒間プラズマを形成して、ケイ素/炭素/水素の被膜を55nmの厚さに堆積した。Heプラズマ・ステップを使用して、反応器内にHeを圧力8.7 torrで流し20秒間250ワットの高周波電力を加えることによって、この被膜をより緻密にし、かつガスが浸透しにくくなるようにし、それによって拡散障壁層を形成した。

【0035】次いで試験基板について、この試験基板を45分間400℃に至る熱応力サイクルに6回かける前とその後の両方に亘り、剥離試験を行った。熱応力をかける前の剥離強さが0～40g/mmの範囲であり、熱応力をかけた後が0g/mmであることが測定された。この剥離強さは、銅で覆われたウェーハ表面上では不均一であり、その面積の約60%が0g/mmを示し（自然に層剥離する）、面積の40%が40g/mmを示した。

【0036】比較例2

以下の比較例は、導電性金属材料に対する本発明の範囲外の拡散障壁層の接着性が不十分であることを例示するものである。

【0037】この比較例では、直径200mmのシリコン・ウェーハ基板上に堆積されたバーニングされていない銅膜と、この銅膜とシリコン基板との間に堆積された適切な接着層の組み合わせとからなる実施例1の半導体基板であって、この銅膜がCMPにより研磨されてほぼ平坦にされた銅表面を生成している半導体基板を使用した。適切な接着層の例は、シリコン・ウェーハ上の窒化ケイ素または酸化ケイ素と、Ti、Ta、Crなどの接着性金属である。このため基板は、Cu/接着性金属/窒化ケイ素/シリコン・ウェーハと記される。実施例1で使用したPECVD反応器をこの比較例でも使用した。まず、拡散障壁層を形成する前に、トリメチルシランと反応性ガスとしてのHeとを堆積させることによって、PECVD反応器の内壁をSi、C、およびHからなる被膜で被覆した（SiCH被覆）。

【0038】バーニングされていない銅膜を含む試験

基板を、350℃の温度の反応器内のヒータ・ブロック上に位置決めした。次に、銅の酸化物およびその他の汚染物質を以下のように銅表面から除去し、すなわち純粋なNH₃のガス流を圧力4.5 torrで反応器内に流入させ、15秒間325ワットの高周波電力を使用してプラズマを形成し、このとき基板温度は約350℃に達した。相当な炭素含有量を含有する薄い界面層が銅膜上に堆積され、それによって、銅表面に対する接着性が不十分になった。トリメチルシランガスおよびヘリウムからなるガス混合物を圧力8.7 torrで反応器内に流入させ、30秒間プラズマを形成して、ケイ素/炭素/水素の被膜を55nmの厚さに堆積した。Heプラズマ・ステップを使用して、反応器内にHeを圧力8.7 torrで流し20秒間250ワットの高周波電力を加えることによって、この被膜をより緻密にし、かつガスが浸透しにくくなるようにし、それによって拡散障壁層を形成した。

【0039】次いで試験基板について、この試験基板を45分間400℃に至る熱応力サイクルに6回かける前とその後の両方に亘り、剥離試験を行った。熱応力をかける前の剥離強さが0～5g/mmであり、熱応力をかけた後では0g/mmであることが測定された。この剥離強さは、銅で覆われたウェーハ表面上では不均一であり、その面積の約90%が0g/mmを示して自然に層剥離し、面積の10%が2～5g/mmであることが示された。

【0040】本発明を、その好ましい形態についてある程度詳細に述べてきたが、本明細書では、多くの変更例および変形例が可能であり、それらは上記の記述を読むことによって当業者に明らかにされることが明白である。したがって本発明は、その精神および範囲から逸脱することなく、本明細書に具体的に記述したものとは別的手法で提示できることが理解される。

【0041】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0042】(1) 半導体デバイス用の拡散障壁層であって、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層。

(2) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(1)に記載の拡散障壁層。

(3) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(1)に記載の拡散障壁層。

(4) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(1)に記載の拡散障壁層。

(5) 酸素をさらに含む上記(1)に記載の拡散障壁層。

(6) 前記層内の炭素およびケイ素の部分が炭化ケイ素の形である上記(1)に記載の拡散障壁層。

(7) 導電性要素を含む基板と、導電性金属要素に接触して前記基板の少なくとも一部に付着された拡散障壁層であって、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布している拡散障壁層とを含む半導体デバイス。

(8) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(7)に記載の半導体デバイス。

(9) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(7)に記載の半導体デバイス。

(10) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い上記(7)に記載の半導体デバイス。

(11) 前記拡散障壁層の上面にのみ前記窒素が分布している上記(7)に記載の半導体デバイス。

(12) 前記導電性要素が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択された金属から作製される上記(7)に記載の半導体デバイス。

(13) 前記導電性要素がCuから作製される上記(7)に記載の半導体デバイス。

(14) 前記拡散障壁層の厚さが約7nm～約120nmである上記(7)に記載の半導体デバイス。

(15) 前記拡散障壁層の厚さが約24nm～約68nmである上記(7)に記載の半導体デバイス。

(16) 前記層内の前記炭素および前記ケイ素の部分が炭化ケイ素の形である上記(7)に記載の半導体デバイス。

(17) a) 導電性要素を含む基板を提供するステップと、b) 前記導電性金属要素に接触させて前記基板の少なくとも一部上に拡散障壁層を形成するステップであって、前記拡散障壁層が、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、窒素、および水素を含み、前記窒素が前記拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布しているステップとを含む、半導体デバイスを作製するための方法。

(18) 拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、上記(17)に記載の方法。

(19) 拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、上記(17)に記載の方法。

(20) 拡散障壁層を形成する前記ステップにより、前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面

および上面付近での前記窒素の濃度がより高くなる、上記(17)に記載の方法。

(21) 拡散障壁層を形成する前記ステップにより、酸素をさらに含む拡散障壁層になる上記(17)に記載の方法。

(22) ステップ(a)で提供された前記基板が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択された金属から作製された導電性要素を含む、上記(17)に記載の方法。

(23) 前記導電性要素がCuから形成される上記(17)に記載の方法。

(24) 拡散障壁層を形成する前記ステップが、厚さ約7nm～約120nmの拡散障壁層を生成する上記(17)に記載の方法。

(25) 拡散障壁層を形成する前記ステップが、厚さ約24nm～約68nmの拡散障壁層を生成する上記(17)に記載の方法。

(26) 拡散障壁層を形成する前記ステップが、原子層付着を含む上記(17)に記載の方法。

(27) 前記層内の前記炭素および前記ケイ素の部分が炭化ケイ素の形である上記(17)に記載の方法。

(28) 導電性材料上に拡散障壁層を形成することであって、前記拡散障壁層が、上面および下面および中央部分を有し、ケイ素、炭素、および水素を含み、前記窒素が前記拡散障壁層の全体にわたって不均一に分布しており、それによって、前記導電性材料と前記拡散障壁層との接着性が、同じ導電性材料と、窒素の分布が均一な拡散障壁層との接着性に比べて改善されることを含む方法。

(29) 前記中央部分に比べて前記拡散障壁層の上面付近での前記窒素の濃度がより高い、上記(28)に記載の方法。

(30) 前記中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面付近での前記窒素の濃度がより高い、上記(28)に記載の方法。

(31) 前記拡散障壁層の中央部分に比べて前記拡散障壁層の下面および上面付近での前記窒素の濃度がより高い、上記(28)に記載の方法。

(32) 前記拡散障壁層が酸素をさらに含む上記(28)に記載の方法。

(33) 前記導電性材料が、Ti、TiN、TiW、Ta、TaN、W、Al、Pd、Cu、およびこれらの組合せからなる群から選択される上記(28)に記載の方法。

(34) 前記導電性金属材料がCuである上記(28)に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の組の導電性金属要素を含む半導体基板の、概略断面図である。

【図2】導電性金属要素に接触した状態で基板の一部に第1の拡散障壁層が形成されている、図1の半導体基板の概略断面図である。

【図3】第1の拡散障壁層上に誘電体層が形成されている、図2の半導体基板の概略断面図である。

【図4】エッチングされたライン開口およびバイア開口を有する、図3の半導体基板の概略断面図である。

【図5】エッチングされた開口内に導電性金属材料が堆積されて第2の組の導電性金属要素が形成されている、図4の半導体基板の概略断面図である。

【図6】誘電体層および第2の組の導電性金属要素の最

上面に第2の拡散障壁層が形成されている、図5の半導体基板の概略断面図である。

【符号の説明】

8 半導体基板

10 誘電体層

12 第1の組の導電性金属要素

14 第1の拡散障壁層

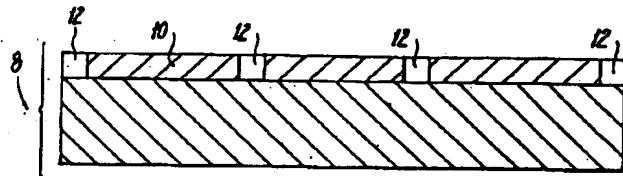
16 誘電体層

17 ライン開口

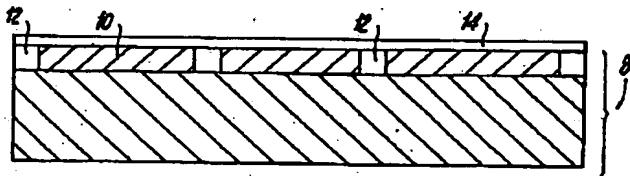
18 バイア開口

20 第2の組の導電性金属要素

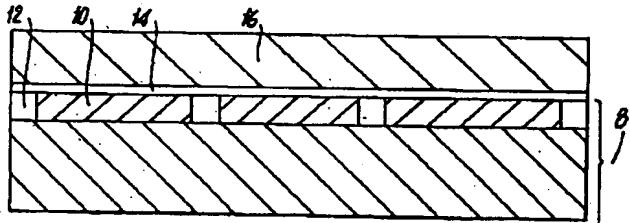
【図1】



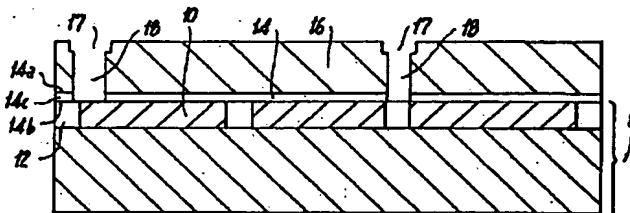
【図2】



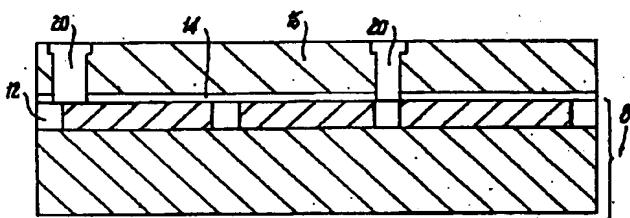
【図3】



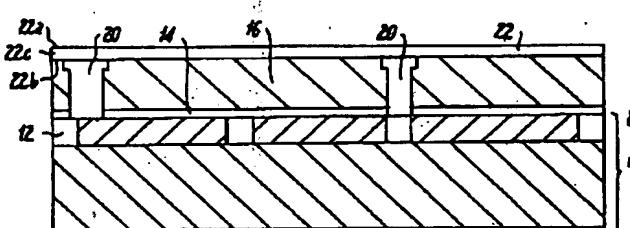
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 スティーブン・アラン・コーベン

アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ

シビンジャーズ・フォールズ セイバ・レ

ーン 12

(72)発明者 ティモシー・ジョーゼフ・ドールトン

アメリカ合衆国06877-1215 コネチカッ

ト州リッジフィールド サラ・ビショッ

プ・ロード 72

(72)発明者 ジョン・アンソニー・フィッツシモンズ
アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ボ
キブシー スカイビュー・ドライブ 51
(72)発明者 ステファン・マッコーネル・ゲイツ
アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州オ
シニング イニングウッド・ロード 22
(72)発明者 リン・エム・ギグナック
アメリカ合衆国12508 ニューヨーク州ビ
ーコン ファルコナー・ストリート 1
(72)発明者 ポール・チャールズ・ジャミソン
アメリカ合衆国12533 ニューヨーク州ホ
ーブウェル・ジャンクション リッジ・ロ
ード 5
(72)発明者 カンウク・リー
アメリカ合衆国10598 ニューヨーク州ヨ
ークタウン・ハイツ チェストナット・コ
ート 393

(72)発明者 サンバス・ブルショサマン
アメリカ合衆国10598 ニューヨーク州ヨ
ークタウン・ハイツ ラヴォア・コート
2075
(72)発明者 ダリル・ディー・レスタイル
アメリカ合衆国12548 ニューヨーク州モ
デナ スシ・オヴァル 14
(72)発明者 エヴァ・シモニー
アメリカ合衆国10463 ニューヨーク州ブ
ロンクス フォート・インディペンデン
ス・ストリート 3400 アパートメント 9
エイ
(72)発明者 ホレイショ・シモア・ワイルドマン
アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ
ッピンジャーズ・フォールズ セントラ
ル・アベニュー11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.